

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—6236

Int. Cl.³

C 08 L 9/06

23/00

91/00

識別記号

庁内整理番号

6681—4 J

6609—4 J

6958—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月13日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ エラストマー状組成物の製造方法

⑮ 特 願 昭57—115543

⑯ 出 願 昭57(1982)7月5日

⑰ 発 明 者 白石雅夫

四日市市東邦町1番地三菱油化

株式会社樹脂開発研究所内

⑱ 発 明 者 西谷吉憲

四日市市東邦町1番地三菱油化

株式会社樹脂開発研究所内

⑲ 発 明 者 宮崎忠夫

四日市市東邦町1番地三菱油化

株式会社樹脂開発研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5

番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 厚田桂一郎

Document 1)
JP-A-59-6236

明 細 書

1. 発明の名称

エラストマー状組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 一般式 $A-(B-A)_n$

(ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックであり、nは1～5の整数である。)で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体100重量部、

(b) パーオキサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴム20～150重量部、

(c) パーオキサイド非架橋型炭化水素系ゴム状物質0～50重量部、

(d) 非芳香族系ゴム用軟化剤80～300重量部、

(e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂30～400重量部および

(f) 無機充填剤0～900重量部

の各成分を、まず成分(a)を除く各成分のうち、少

なくとも成分(b)の全量を有機パーオキシドの存在下に熱処理して部分架橋せしめ、次いでこの部分架橋物と成分(a)および残りの成分とを配合することを特徴とするエラストマー状組成物の製造方法。

(2) 部分架橋を架橋助剤の共存下に行う、特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(3) 有機パーオキシドの存在下での熱処理を、成分(e)の少なくとも一部分の存在下に行う、特許請求の範囲第(1)項または第(2)項に記載の方法。

(4) 有機パーオキシドの存在下での熱処理を、成分(c)、(d)および(f)の少なくとも一部の存在下に行う、特許請求の範囲第(1)項から第(3)項までのいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(1) 発明の背景

本発明は、柔軟性に富み、耐熱変形性、機械的強度および成形加工性に優れた新規な熱可塑性のエラストマー状組成物の製造方法に関するものである。

近年、ゴム的な材料であつて、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー（以下TPEと略称する）が、自動車部品、家電部品、電線被覆、履物、雑貨等の分野で注目されている。

このようなTPEには、現在、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリスチレン系、ポリ塩化ビニル系等の種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

これらのうちで、スチレン・ブタジエンブロックポリマー（SBS）やスチレン・イソブレン・ブロックポリマー（SIS）等のポリスチレン系TPEは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られるTPE組成物は加工性に優れている。しかしながら、これらのポリマーはその分子内に共役ジエンブロックとして二重結合を有しているため、耐熱老化性（熱安定性）および耐候性に問題がある。

スチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合を水素添加することによつて熱安定

性の向上したエラストマーを得ることができる。これらの水素添加物を用いたTPE組成物についてはいくつか提案されており、例えば特開昭50-14742号、特開昭52-65551号等の各明細書には水素添加されたスチレン・共役ジエン・ブロック共重合体に炭化水素油およびα-オレフィン重合体樹脂を配合した組成物が開示されている。

しかしながら、これらの水素添加共重合体を用いた従来のTPE組成物は耐熱変形性、例えば加熱加圧変形率や高温時のゴム弾性に問題があつた。

この点を改良するものとして、本発明者らは既に特願昭57-13948号において、このようなブロック共重合体の水素添加誘導体を含む組成物をシラン変性することによる架橋性組成物およびそれをシラノール縮合触媒の存在下に水分と接触させて得られる架橋体を提案した。

〔Ⅰ〕発明の概要

一方、本発明者等は更に検討を進めた結果、スチレン・共役ジエン・ブロック共重合体の水素添

加誘導体を含む組成物の一成分として、パーオキサイド架橋型オレフィン共重合体ゴムを部分架橋させたものを配合することにより、柔軟性に富み、耐熱変形性、機械的強度および成形加工性に優れた新規な熱可塑性のエラストマー状組成物が得られることを見出した。

即ち、本発明は、



（ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックであり、nは1～5の整数である。）で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体100重量部、

(b) パーオキサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴム20～150重量部、

(c) パーオキサイド非架橋型炭化水素系ゴム状物質0～50重量部、

(d) 非芳香族系ゴム用軟化剤80～300重量部、

(e) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂30

～400重量部および

(f) 無機充填剤0～900重量部

の各成分を、まず成分(a)を除く各成分のうち、少なくとも成分(b)の全量を有機パーオキサイドの存在下に熱処理して部分架橋せしめ、次いでこの部分架橋物と成分(a)および残りの成分とを配合することを特徴とするエラストマー状組成物の製造方法である。

本発明の製造方法においては、成分(b)のパーオキサイド架橋型炭化水素系ゴム状物質を、少なくとも成分(e)のパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂の一部と共に、予め部分架橋せしめてから配合することが望ましく、そうすることによつて特に部分架橋された成分(b)が他の成分に対して良好な分散を示し、本発明によつて得られた組成物からの成形品の外観が優れ、優れた物性、機械的強度の製品が得られる。

〔Ⅱ〕発明の具体的説明

成分(a)

本発明で用いられる成分(a)は、一般式が

$A-(B-A)_n$ で表わされるブロック共重合体を水素添加処理して得られる水素添加誘導体であり、上記一般式において、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックであり、nは1～5の整数である。

重合体ブロックAを構成する単量体のモノビニル置換芳香族炭化水素は、好ましくはスチレンであり、α-メチルスチレン等も用いられる。重合体ブロックBにおける共役ジエン単量体はブタジエンもしくはイソプレンが好ましく、また、両者の混合物でもよい。重合体ブロックBを形成するためにブタジエンが単一の共役ジエン単量体として用いられる場合には、ブロック共重合体が水素添加されて二重結合が飽和された後にエラストマー性を保存しているためには、ポリブタジエンブロックにおけるマイクロ構造中1, 2-マイクロ構造が20～50%となる重合条件を採用することが好ましく、より好ましくは1, 2-マイクロ構造が35～45%のものである。

芳香族性不飽和結合の25%以下が水素添加される。このような水素添加されたブロック共重合体の1つとして、シエル・ケミカル社より「KRA-TON-0」という商品名で市販されているものがある。

成分(b)

本発明で成分(b)として用いられるパーオキシイド架橋型オレフィン系ゴムは、例えばエチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴムの如く、オレフィンを主成分とする無定形ランダム共重合体の弾性体であつて、パーオキシイドの存在下に加熱処理することにより主として架橋反応を起し、その流れ性が低下する。本発明で用いられるこのようなゴムとしては上記2種類のゴムが好ましく、この場合、非共役ジエンとしてはジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルノルボルネン、エチリデンノルボルネン等が用いられる。本発明においてエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム、なかでもエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合

ブロック共重合体中の重合体ブロックAの重量平均分子量は5000～125000、ブロックBは15000～250000の範囲にあることが好ましい。また、重合体ブロックBの共重合体全体に占める割合は、少なくとも65重量%である。

これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号明細書に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ型触媒を用い、不活性溶媒中でブロック重合させて得ることができる。

これらのブロック共重合体の水素添加処理は、例えば特公昭42-8704号、特公昭43-6636号あるいは特公昭46-20814号等の各明細書に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加される。この水素添加では、重合体ブロックB中のオレフィン型二重結合の少なくとも50%、好ましくは80%以上が水素添加され、重合体ブロックA中の芳

体ゴムは適度な架橋構造が得られる点で特に好ましいものである。

用いられるゴムのムーニー粘度、 $ML(1+1)(100^{\circ}C)$ は10～120、好ましくは40～100である。ムーニー粘度が10未満のものを用いた場合には得られるエラストマー状組成物の耐熱変形性が劣り、また120を超えたものを用いると成形加工性が悪くなり、特に成形品の外観が悪化する。

用いられるゴムのヨウ素価(不飽和度)は30以下、好ましくは5～20であり、この範囲であれば耐熱変形性等の品質にバランスのとれた架橋物が得られる。

共重合体中のプロピレン含量は25～50重量%が適当で、これよりプロピレン含量が少ない場合には、得られるエラストマー状組成物の柔軟性が不足し、また、多い場合には機械的強度が低下する。

成分(b)の配合量は、成分(a)100重量部に対して20～150重量部で、好ましくは50～120

重量部である。20重量部未満では得られるエラストマー状組成物の耐熱変形性が劣り、150重量部を超える使用は強度および伸度の低下を生じ、成形加工性も悪化する。

成分(c)

本発明で成分(c)として用いられるパーオキサイド非架橋型炭化水素系ゴム状物質は、例えばポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン含量が70モル%以上のプロピレン・エチレン共重合体ゴム、プロピレン・1-ブテン共重合体ゴム、アタクチックポリプロピレン等の如く、パーオキサイドの存在下に加熱処理を行つても架橋せず、流動性が低下しない炭化水素系ゴム状物質である。上に挙げたゴム状物質のうちでは、ポリイソブチレンが特に好ましい。

この成分(c)の配合は、得られる組成物に柔軟性を与え、成形品の外観を良好にする効果を有するものであり、量的には成分(a)100重量部に対し50重量部以下である。50重量部を超えた配合は、得られるエラストマー状組成物の強度および

10～15℃、引火点(COC)が170～300℃を示すものである。

ゴム用合成軟化剤も本発明の非芳香族系軟化剤として、例えばポリブテン、低分子量ポリブタジエン等が使用し得るが、上記の鉱物油系軟化剤の方が良好な結果を与える。

成分(a)の配合量は、成分(a)100重量部に対して80～300重量部である。300重量部を超える配合は、軟化剤のブリードアウトを生じ易く、最終製品に粘着性を与えるおそれがあり、機械的性質も低下せしめる。また、80重量部以下の配合は、実用的には差支えないが、経済性の点から不十分であり、得られる組成物の柔軟性が失われることとなる。

成分(e)

本発明で成分(e)として用いられる、パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、パーオキサイドの存在下に加熱処理することにより熱分解して分子量を減じ、樹脂の溶解時の流動性が增大する、オレフィン系の重合体または共重合体であつて、

耐熱変形性を悪化せしめる。

成分(d)

本発明で成分(d)として用いられるゴム用軟化剤は、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤である。ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組合わさつた混合物であつて、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをパラフィン系と呼び、ナフテン環炭素数が30～45%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区分されている。本発明の成分(d)として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は上記区分でパラフィン系およびナフテン系のものであり、芳香族系の軟化剤は成分(a)との分散性の点で好ましくない。特に本発明の成分(d)としてはパラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に適している。これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状としては37.8℃における動粘度が20～500cst、流動点が-

例えばアイソタクチックポリプロピレンやプロピレンと他の少量のα-オレフィン、例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等との共重合体を挙げることができる。

用いられるパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂のMPR(ASTM-D-1238、1条件、230℃)は0.1～50g/10分、好ましくは0.5～30g/10分の範囲のものである。

成分(e)の配合量は、成分(a)100重量部に対して30～400重量部であり、400重量部を超える配合は、得られるエラストマー状組成物の硬度が高くなりすぎて柔軟性が失われ、ゴムの感触の製品が得られない。好ましい配合量は50～300重量部である。

成分(f)

本発明の組成物の製造においては、必要に応じて成分(f)として無機充填剤を配合することができる。この充填剤は成形品の圧縮永久歪等一部の物性を改良する効果の他に、増量による経済上の利点を有する。用いられる無機充填剤としては、例

例えば炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、クレー、硫酸バリウム、天然けい酸、合成けい酸（ホワイトカーボン）、酸化チタンおよびカーボンブラック等がある。これらのうち、炭酸カルシウム、タルクおよびフアーネスブラックは特に好ましいものである。

成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対し0～900重量部であり、好ましくは500重量部までである。900重量部を超える配合は、得られるエラストマー状組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなつて柔軟性が失われ、ゴムのな感觸の製品が得られなくなる。

製造方法

本発明のエラストマー状組成物の製造方法においては、部分架橋物を製造する第一工程と、得られた部分架橋物と残りの成分とを配合する第二工程とよりなる。

第一工程においては、少なくとも前記成分(b)の全量を有機パーオキシドの存在下に熱処理して部分架橋せしめる。この場合、成分(e)の一部また

は、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の他、ジビニルベンゼン、液状ポリブタジエン等がある。

第一工程で使用される有機パーオキシドおよび必要によつて使用される架橋助剤の量は、成分(b)100重量部に対し0.1～10重量部、通常0.2～3重量部程度であるが、実際には成分(b)の種類、配合比、および得られるエラストマー状組成物の品質に影響する、成分(b)の架橋度を考慮して決定される。第一工程で得られる部分架橋物における成分(b)の架橋度（重量%）は、第一工程の部分架橋物試料1gをソックスレー抽出器を用い、沸騰キシレンにより10時間抽出した後、残留分を80メッシュ金網を通して得られる固形分の重量を、同試料1g中の成分(b)の配合量で除した値を100倍した値である。

本発明において好ましい架橋度は、上記の測定値において30重量%以上であり、30重量%未満では最終的に得られるエラストマー状組成物の耐

は予定される配合量の全量を成分(b)と同時に用いてもよい。また、場合によりこの部分架橋に際して適当量の成分(c)、(d)および(f)を同時に存在させてもよい。部分架橋に際しては架橋剤としての有機パーオキシドと共に架橋助剤を併用することができる。

用いられる有機パーオキシドは芳香族系もしくは脂肪族系のいずれも使用でき、単一のパーオキシドでも2種以上のパーオキシドの混合物でもよい。具体的には、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)-ヘキサシ、ヒープチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ヒープチルパーオキシ)-ヘキサシ、ヒープチルクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゾハイドロパーオキシド、1,3-ビス(ヒープチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼン、ベンゾイルパーオキシド等が用いられる。

必要に応じて、上記パーオキシドと併用される架橋助剤としては、アクリル系多官能性モノマ

熱変形性の改良がみられない。特に好ましい架橋度の範囲は50～90重量%である。

本発明の第一工程における架橋は、この工程で使用される各成分をパーオキシドの存在下に熱処理することによつて行われるが、この場合、各成分を別途十分に混練した後、パーオキシドの存在下に熱処理する方式も採用される。この熱処理は、一般にバンバリーミキサー、押出機等を用いて混練する方法（例えば、特公昭53-34210号、特公昭54-2662号各明細書他）、あるいは各成分からなるベレット状組成物にパーオキシド等を導入した後、温水中で熱処理する方法（例えば、特開昭56-98248号明細書）を採用することもできる。

本発明の第二工程においては、上記第一工程で得られた架橋物と成分(a)の全量および成分(c)、(d)、(e)および(f)の残量とが配合される。第二工程における配合方法は次の3つの方法が採用される。即ち

(1) 第一工程で得られた架橋物と残りの各成分

とを混練する方法。

(Ⅱ) 第一工程で用いられなかつた残りの各成分を別工程で予め混練して得られた組成物と第一工程の架橋物とをドライブレンドすることにより配合する方法。

(Ⅲ) 上記(Ⅱ)のドライブレンドされた配合物を更に混練する方法。

上記3方法における混練は、いずれもゴム、プラスチック等で通常用いられる方法でよく、例えば一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダー等が用いられる。

本発明のエラストマー状組成物の製造方法においては、上記した様に少なくとも成分(b)の全量を部分架橋せしめたものを残りの成分と配合せしめることが必要である。一方、本発明の方法によらず、成分(a)～(f)の各成分を最終配合割合で同時にパーオキサイド等の存在下に熱処理する方法が考えられるが、この場合には成分(a)に対するパーオキサイドの反応が著しく、その結果、得られるエ

ラストマー状組成物は機械的強度が大幅に低下する。

応用および用途

本発明の方法で得られたエラストマー状組成物は、通常の樹脂組成物に対して行われるように、必要に応じて顔料、熱安定剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えることもできる。また、本発明組成物は、一般に使用されている熱可塑性樹脂の成形機で成形加工することが可能であつて、射出成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形等の熱可塑性樹脂の成形法が適用可能である。

本発明によつて得られたエラストマー状組成物の使用分野としては、各種電線被覆(絶縁シース)、家電部品および自動車部品等の工業用部品があり、具体的用途としては、各種ガasket類、屈曲性チューブ、ホース被覆、ウエザーストリップ、フイラーパネル、ワイヤーケーブル被覆、エアークホースなどがある。

〔Ⅳ〕実施例

以下の実施例および比較例は本発明を具体的に

説明するものである。これらの実施例および比較例において各種の評価に用いられた試験法は以下の通りである。

(1) 硬度〔ー〕

JIS-K-6301、Aタイプ

(2) 引張強度〔kg/cm²〕

JIS-K-6301、試料は2mm厚のインジェクションシートを用い、試験片は3号形である。

(3) 引張伸度〔%〕

JIS-K-6301、試料は2mm厚のインジェクションシートを用い、試験片は3号形である。

(4) 圧縮永久歪〔%〕

JIS-K-6301、100℃、22時間
25%変形。

(5) 加熱加圧変形率〔%〕

130℃の加熱シリコンオイル中に試料(1cm×1cm×2mm厚のインジェクションシート)を取付け、3kgの荷重をかけて1時間放置した

後、荷重を外し、10分後の試料の厚さを測定し、初めの厚さよりの変化率を求める。

(6) インジェクション成形品の外観

インジェクション成形機と条件

型式: 5.5 オンス

インラインスクリュートタイプ

条件: 射出圧 500 kg/cm²

射出温度 200～230℃

金型温度 40℃

外観の判定

100mm×100mm×厚さ2mmシートにて観察し

(○): フローマーク、デラミネーション、ブツ状物質等がなく、良好な外観。

△: フローマーク、デラミネーション、ブツ状物質等が若干見られる。

×: フローマーク、デラミネーション、ブツ状物質が多く見られる。

また、実施例および比較例で用いられた各成分は次のとおりである。

(1) 成分(a)

シエルケミカル社製 K R A T O N - G 1 6 5 1
(Brookfield 粘度: 20 重量%トルエン
溶液 2000cps、77°F)

(2) 成分 (b)

三菱油化社製 E P T、E P 3 5
(ヨウ素価: 26、プロピレン含量: 43 重量
%、 ML^{1+R} 100°C: 83)

(3) 成分 (c)

出光興産社製ダイアブロセスオイル P W - 9 0
(パラフィン系、動粘度: 95.54 cst (40°C)、
11.25 cst (100°C)、平均分子量: 539、
元素分析: C_N 29.0%、 C_P 71.0%)

(4) 成分 (d)

日本合成ゴム社製 J S R ブチルゴム、ブチル
3 6 5 (不飽和度: 2.0%、 ML^{1+R} 100°C
: 45)

(5) 成分 (e)

三菱油化社製プロピレンエチレン共重合体樹脂
S P - X 9800 (MFR: 1.5g/10分、密
度: 0.892g/cm³)

ットとした。

この時点での成分 (b) の架橋度は 82 重量%であ
つた。

第 2 工程

第 1 工程で得られた部分架橋組成物と成分 (a) の
全量および成分 (d)、(e) の残りとをヘンシェルミキ
サーにて混合し、次に二軸押出機 (池貝鉄工社製
P C M 3 0、200°C、210rpm) にて混練し
てエラストマー状組成物を得た。

このものをインジェクション成形し、物性を測
定した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 2

第 1 工程

配合、手順とも実施例 1 の第 1 工程と同じに行
つた。

第 2 工程

成分 (a) の全量および成分 (d)、(e) の残りをヘンシ
エルミキサーにて混練し、次にこれを二軸押出機
にて混練し、ペレットを得た。

次に第 1 工程で得られたペレットと第 2 工程で

(6) 成分 (f)

高級脂肪酸エステルで表面処理された、平均
粒径 2.5 ミクロンの炭酸カルシウム

(7) パーオキサイド

化薬ヌーリー社製パーカドックス 1.4 / 4.0
(1,3-ビス-(4-ブチル-パーオキシ
イソプロピル)ベンゼンの 40%希釈品、希釈
剤: 炭酸カルシウム)

なお、実施例、比較例におけるパーオキサ
イド配合量部数はすべて純品換算した数値である。

(8) 架橋助剤

ジビニルベンゼン

実施例 1

第 1 工程

成分 (b)、(c)、(d)、(e) を第 1 表に示す配合に従い
4 L バンパリーミキサー (170°C、60rpm)
に投入し、更にパーオキサイドおよび架橋助剤を
成分 (b) 100 重量部に対しそれぞれ 0.3 および 0.5
重量部投入し、約 5 分間混練した。次にロールに
よりシーティングし、シートカッターにかけペレ

得られたペレットとをタンブラーにかけてドライ
ブレンダー、このものをインジェクション成形し、
物性を測定した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 3

第 1 工程

成分 (b)、(c)、(d) および (e) を第 1 表に示す配合に
従い、実施例 1 の第 1 工程と同様の手順で部分架
橋を実施した。この時点で、成分 (b) の架橋度は 75
重量%であつた。

第 2 工程

第 1 工程で得られた部分架橋組成物と成分 (a) の
全量および成分 (d)、(e) の残りとを、実施例 1 の第
2 工程と同様の手順で混練し、エラストマー状組
成物を得た。

このものをインジェクション成形し、物性を測
定した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 4

第 1 工程

成分 (a)、(b) および (e) を第 1 表に示す配合に従い
実施例 1 の第 1 工程と同様の手順で部分架橋を行

つた。この時点での成分(b)の架橋度は89重量%であつた。

第2工程

第1工程で得られた部分架橋組成物と成分(a)、(r)の全量および成分(d)、(e)の残りとを実施例1の第2工程と同様の手順で混練し、エラストマー状組成物を得た。

このものをインジェクション成形し、物性を測定した。その結果を第1表に示す。

比較例1

成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)を第1表に示す配合に従い、4 ϕ バンバリーミキサー(170℃、60rpm)に投入し、更にパーオキサイドおよび架橋助剤を成分(b)100重量部に対しそれぞれ0.3および0.5重量部投入し、約5分間混練した。次にロールによりシーティングし、シートカッターにかけベレットとした。

この時点での成分(b)の架橋度は55重量%であつた。

このものをインジェクション成形し、物性を測

定した。その結果を第1表に示す。

この時にインジェクションプレートに若干成分(c)の炭化水素油と思われるものがブリードアウトし、成形品表面のベタツキが実施例1～4に比べ大きかつた。

また強度、伸度、加熱加圧変形率も実施例1に比べ大巾に悪化したものであつた。

比較例2

成分(a)、(b)、(c)、(d)および(e)を第1表に示す配合に従い、4 ϕ バンバリーミキサー(170℃、60rpm)に投入し、約5分間混練し、次にロールによりシーティングし、シートカッターにかけベレットとした。

このものをインジェクション成形し、物性を測定した。その結果を第1表に示す。

ここで得られたエラストマー組成物は、インジェクション成形性(成形品外観)は良好であつたが、成形品の機械的強度(引張強度、伸度)および100℃圧縮永久歪および加熱加圧変形率(130℃)で示される高温特性は、本発明の製法により

第1表

		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1	比較例2	比較例3
		第1工程	第2工程	第1工程	第2工程	第1工程	第2工程	第1工程	第2工程			
配合組成 (重量部)	成分(a)	—	100	—	100	—	100	—	100	100	100	100
	成分(b)	55	—	55	—	60	—	30	—	55	55	—
	成分(c)	5	—	5	—	5	—	—	—	5	5	—
	成分(d)	20	120	20	120	10	180	5	140	140	140	140
	成分(e)	20	40	20	40	25	70	10	40	60	60	50
	成分(r)	—	—	—	—	—	—	—	170	—	—	—
	パーオキサイド	0.3	—	0.3	—	0.3	—	0.3	—	0.3	—	—
	架橋助剤	0.5	—	0.5	—	0.5	—	0.5	—	0.5	—	—
混練機		バンバリー ミキサー	二軸 押出機	バンバリー ミキサー	ドライ ブレンド	バンバリー ミキサー	二軸 押出機	バンバリー ミキサー	二軸 押出機	バンバリー ミキサー	バンバリー ミキサー	二軸押出機
物性	硬度 (JIS-A)	60		60		73		78		62	63	60
	引張強度 (kg/cm ²)	75		70		90		80		45	38	95
	引張伸度 (%)	680		620		600		610		510	700	800
	圧縮永久歪 100℃ 22hr (%)	50		52		55		48		60	78	75
	加熱加圧変形率 130℃ 3kg 1hr (%)	15		17		12		8		25	45	35
インジェクション 成形品外観		○		○		○		○		△	○	○

得られた実施例1および2の成形品に比して著しく劣るものであつた。

比較例3

成分(a)、(d)および(e)をヘンシェルミキサーにて混合し、次に二軸押出機（池貝鉄工社製PCM-30、200℃、210rpm）にて混練してエラストマー状組成物を得た。

このものをインジェクション成形し、物性を測定した。その結果を第1表に示す。

ここで得られたエラストマー状組成物は、その成形品の機械的強度、インジェクション成形性（外観）は共に良好であつたが、100℃圧縮永久歪および加熱加圧変形率（130℃）で示される高温特性が本発明の製法により得られた実施例1および2の成形品に比して著しく劣るものであつた。

以上の実施例1～4、比較例1～4からも明らかなように、本発明の製造法により得られたエラストマー状組成物は、柔軟性、機械的強度、耐熱変形性、インジェクション成形性等の品質バラン

スに優れた成形品を得ることができるものである。

代理人 弁理士 厚田 桂一郎

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-006236

(43)Date of publication of application : 13.01.1984

(51)Int.Cl.

C08L 9/06

C08L 23/00

C08L 91/00

(21)Application number : 57-115543

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.07.1982

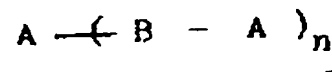
(72)Inventor : SHIRAISHI MASAO
NISHITANI YOSHINORI
MIYAZAKI TADAO

(54) PRODUCTION OF ELASTOMERIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled compsn. having excellent flexibility, heat distortion resistance, mechanical strength and moldability, by blending a partially crosslinked product of a peroxide-crosslinkable olefin copolymer rubber with a hydrogenated product of a specified block copolymer.

CONSTITUTION: A peroxide-crosslinkable olefin copolymer rubber having a Mooney viscosity of 10W120 and an iodine value of 5W20 is heat-treated in the presence of an org. peroxide to obtain a partially crosslinked product. 20W 150pts.wt. said product, 0W50pts.wt. hydrocarbon rubbery material which is not crosslinkable with peroxide, 80W300pts.wt. softener for non-aromatic rubber, 30W 400pts.wt. peroxide-decomposition type olefin resin and 0W900pts.wt. inorg. filler are blended with 100pts.wt. hydrogenated derivative of a block copolymer of the formula, wherein A is a polymer block of a monovinyl-substd. arom. hydrocarbon, B is an elastomeric polymer block of a conjugated diene and n is 1W5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office